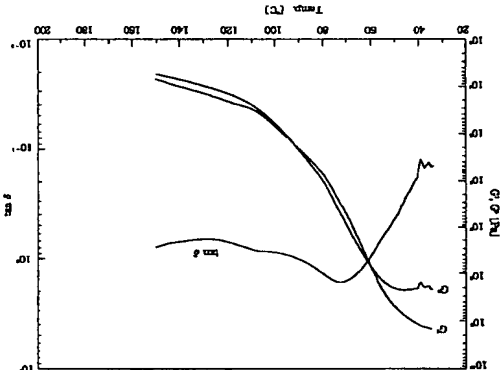


(S1)Int.Cl. G 0 3 G 9/08 9/087	識別記号 FI G 0 3 G 9/08	特開平9-277160	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		平成9年(1997)10月9日	(72)発明者 松永 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(31)優先権主張番号 特開平8-283289		平成8(1996)10月9日	(72)発明者 道上 正 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(32)優先日 平 8 (1996)10月9日			(72)発明者 大野 孝 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(33)優先権主張国 日本 (JP)			(74)代理人 弁理士 丸島 徹一

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】  
【課題】 転写紙によらず低品定着性、高オフセット性、耐ブロッキング性ともに良好である静電荷像現像用トナーを提供すること。  
【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電荷像現像用トナーは、(a)損失弾性率と貯蔵弾性率の比  $(G''/G' = \tan \delta)$  が1.0となる温度が5〜70℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$  以下であり、(c)貯蔵弾性率  $(G')$  が  $40$  と貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  の比  $(G'/G'_{50})$  が  $1.5 \sim 5.0$  であり、(d)貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{60}/G'_{100})$  が  $3 \sim 2.0$  であり、(e)貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  の比  $(G'_{70}/G'_{110})$  が  $2 \sim 2.0$  である静電荷像現像用トナー。



【特許請求の範囲】  
【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電荷像現像用トナーにおいて、  
該トナーは、  
(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比  $(G''/G' = \tan \delta)$  が1.0となる温度が5〜70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が  $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$  以下であり、  
(b) 温度40℃における貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と温度50℃における貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  の比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が1.5〜5.0であり、  
(c) 貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  と温度60℃における貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{60}/G'_{100})$  が3〜2.0であり、  
(d) 温度70℃における貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と温度100℃における貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が5.0〜2.50であり、  
(e) 温度110℃における貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と温度140℃における貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2〜2.0であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。  
【請求項2】 該トナーは、比  $(G''/G')$  が1.0となる温度が5〜68℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $1 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1.3 \times 10^8 \text{ Pa}$  であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項3】 該トナーは、比  $(G''/G')$  が1.0となる温度が59〜65℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $3 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$  であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項4】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  との比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が1.8〜4.0であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項5】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  との比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が2.0〜3.5であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項6】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  との比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が4〜1.5であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項7】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  との比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が5〜1.0であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項8】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  との比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が6.0〜2.4であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項9】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  との比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が7.0〜2.2であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項10】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  との比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2.5〜1.8であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項11】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  との比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が3〜1.5であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項12】 結着樹脂は、芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項13】 該ブロック共重合体は、全結着樹脂に対して10重量%以上、該結着樹脂に含有されていることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項14】 該ブロック共重合体は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーをバネオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のバネオキサイド基の間隔反応が10時間半減温度の差が5℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上ラジカル重合に合成されたものであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項15】 結着樹脂は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを下記化学式(1)、(2)、(3)又は(4)  
【外1】  

$$\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$$
 (1)  

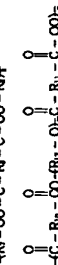
$$\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$$
 (2)  

$$-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$$
 (3)  

$$-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_3$$
 (4)  
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、炭素数2〜30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6〜20のアリール基を示し、これらは同じであっていても異なってもよい。k、nは2〜50の整数を表わし、mは1〜20の整数を表わす。)で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上であるラジカル重合として合成された共重合体を含有しているこ



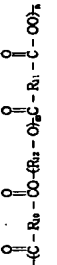
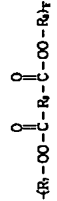
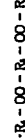
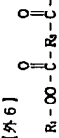
添加して温度55℃以上で重合反応する工程；からなる少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経



〔式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に異なるいてもよい。k, nは2～500の整数を被わし、mは1～200の整数を被わす。〕で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；

(i) (1) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20～1:1で混合したモノマー組成物を再度添加して第1の重合反応により5℃以上高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を逐て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項2乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

〔請求項37〕 該結着樹脂は、(1) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20～1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)



〔式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に異なるいてもよい。k, nは2～500の整数を被わし、mは1～200の整数を被わす。〕で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；

(i) 芳香族ビニルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で20:1～1:1で混合したモノマー混合物を再度

〔0004〕加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し融型性を有する熱ローラーの表面と記録材である被定着シートとのトナー画像面を加圧下で接触しながら記録材を透過せしめ、この方法は熱ローラーの表面と記録材なうものである。この方法は熱ローラーの表面と記録材上のトナー画像とを加圧下で接触するため、トナー画像を記録材上に定着する際の熱効率が高くて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

〔0005〕加熱ローラー表面とトナー画像とを加圧下で、かつ、トナー画像が溶融状態で接する際に、トナー画像の一部が定着ローラー表面に付着し転移し、次の記録材にこれが転移し、記録材を所す「オフセット現象」が定着速度及び定着温度の影響を大きく受ける。一般に定着速度が遅い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的低く設定され、定着速度が速い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的高く設定される。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーからトナーに与える熱量を、定着速度によらず一定にするためである。

〔0006〕記録材上のトナーは、何層かのトナー層を形成している。特に定着速度が遅く、加熱ローラーの表面温度が高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と、記録材に接触している最下層のトナー層との温度差が、大となる。加熱ローラーの表面温度が高い場合は、最上層のトナーがオフセット現象を起こしやすく、加熱ローラーの表面温度が低い場合は、最下層のトナーは十分に溶けずに、記録材にトナーが定着せず「底層オフセット」という現象が起きやすい。

〔0007〕この問題を解決する方法として、定着速度が遅い場合には、定着時の圧力を上げ、記録材へトナーをアンカリングさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、最上トナー層の高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるとせん断力が非常に大となる。記録材が定着ローラーに巻きつき、巻きつきオフセットが発生したり、定着ローラーから記録材を分離するための分離爪の分離あとが定着画像に出現しやすくなり、さらには、圧力が高いゆえに、定着時にライニング画像が押しつぶされたり、トナーが飛びちったりして定着画像の画質劣化を生じ易い。

〔0008〕高定着では、一般的には、低定着の場合より溶融粘度の低いトナーを用い、加熱ローラーの表面温度を下げ定着圧力を下げることにし、高温オフセットや巻きつきを防止し、トナー画像を定着し、かつ、この様な溶融粘度の低いトナーを低定着に用いると、高温でオフセット現象が発生しやす。

〔0009〕定着において、低温から高温まで適用できる定着温度幅の広い、オフセット性にすぐれ、かつ、再生紙を含む多種多様な転写紙に対して等しく良好な定着性を示すトナーが要望されている。

〔0010〕トナーの小粒径化により、画像の解像力や鮮映度が上がる一方で、小粒径のトナーで形成したハーフトーン部の定着性が低下する。この現象は特に高定着において、顕著である。これは、ハーフトーン部分のトナーの載り量が少なく、記録材の凹部に転写されたトナーは、加熱ローラーから与えられる熱量が少なく、さらに定着圧力も、記録材の凹面によって凹部への圧力が抑制される為に悪くなるからである。ハーフトーン部分で定着シート上の凸部に転写されたトナーは、トナー層の厚が薄いため、トナー粒子1個当たりにかかるとせん断力は、トナー層の厚いベータ層部分に比べて大きいものとなり、オフセット現象が発生しやすく、低画質の定着画像となりやすい。

〔0011〕特開平1-128071号公報には、ポリエステル樹脂を結着樹脂とし、95℃で特定の貯蔵粘性率を有する電子写真現像用トナーが提示されているが、いまだ定着性及び耐オフセット性を改善する必要がある。

〔0012〕特開平4-353866号公報には、貯蔵粘性率の低下開始温度が100～110℃の範囲内にあり、150℃において特定の貯蔵粘性率を有し、損失弾性率のピーク温度が125℃以上であるレオロジー特性を有する電子写真用トナーが提示されている。しかしながら、貯蔵粘性率及び損失弾性率ともに小さく、かつ損失弾性率のピーク温度が高すぎるため、低定着性は改善されず、貯蔵粘性率及び損失弾性率ともに低すぎるために、耐熱性が低い。

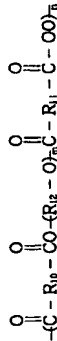
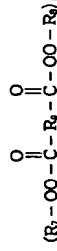
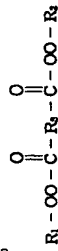
〔0013〕特開平6-59504号公報には、特定の構造を有するポリエステル樹脂をバインダー樹脂とし、トナーが70～120℃で特定の貯蔵粘性率を有し、130～180℃で特定の損失弾性率を有する静電荷像現像用トナーが提示されている。しかしながら、70～120℃の貯蔵粘性率が大きく、130～180℃の損失弾性率は小さいために小粒径粘性トナーの場合には低定着されにくく、耐オフセット性も改善が望まれる。

〔0014〕特開平7-224103号公報には、分子内に通酸化物基を2個有する重合開始剤を用いたトナー用樹脂に用いられる高分子量樹脂の製造方法が示されている。しかしながら、高分子量樹脂の製造しかできないためにトナーの低定着性は改善されない。

〔0015〕高分子論文集46巻(2) 81～87ページには、ポリメリックベンゾキノンを用いた含フッ素ブロック共重合体の合成に関する報告があり、Polymer Journal, 24, 971 (1992)には分子内に2個の通酸化物基を有するラジカル重合開始剤の反応機構に関する報告がされている。

〔0016〕小粒径の粘性トナーの粘性体の含有量が多い場合に定着性の問題が顕著である。レオロジーの観点からすれば、トナーに含有される着色剤の増加は貯蔵粘性率及び損失弾性率を増大する傾向にあり、使用する転





(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を示し、これらは同じであっても異なり異なってもよい。k, nは2～50の整数を表わし、mは1～200の整数を表わす。)で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；(ii) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単体または芳香族ビニルモノマーと(メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20～1:1で混合したモノマー混合物を重合反応して第1の重合反応より5℃以上高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成された共重合体を含有していることが好ましい。

[0048] 上記接着樹脂は、2,500～50,000の数平均分子量(Mn)及び10,000～1,500,000の重量平均分子量(Mw)を有していることが好ましい。

[0049] 上記トナーは、該トナーのTHF可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子量12,000～40,000の領域及び分子量50,000～1,200,000,000の領域にそれぞれピークを有していることが好ましい。

[0050] 上記トナーは、該トナーのTHF可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子量45,000以下の低分子量領域の面積(L)と分子量45,000を超える高分子量領域の面積(H)との比が下記関係(L):(H)=1:9～9.5～0.5を満足することが好ましい。

[0051] 上記静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることが好ましい。

[0052] 上記加熱定着手段は、加熱ローラー及び加圧ローラーを有する加熱加圧ローラー定着装置であることが好ましい。

[0053]

[発明の要旨] 本発明者の検討によれば、着色剤(特に顔料)の含有量が増加し、小粒径化したトナーで熱ローラー定着器を用いて良好な定着性と耐ブロッキング性を示し、かつ薬液時においても複写機の電解液入直後から良好な定着性を示し、さらに、厚みの薄い被覆材に対して速い定着スピードであっても良好な定着性を示すトナーを得るためには、特定なレオロジー特性を有する接着樹脂あるいはトナーを用いることが重要である。

[0054] 従来から知られているレオロジー特性では、厚みが比較的に高い転写紙を用いて定着器を通過した際に転写紙全体が強く加熱される様な状態での定着性に関するものであり、厚みが厚い転写紙を用いた場合

に、 $k, n$ は2～50の整数を表わし、 $m$ は1～200の整数を表わす。)で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；(ii) 芳香族ビニルモノマー単体または芳香族ビニルモノマーと

様に、転写紙が定着器を通過しても転写紙全体が等しく加熱されにくい状態での定着性の向上も要望されている。

[0055] 本発明のトナーは、損失弾性率と貯蔵弾性の比( $G''/G'$ )が1.0となる温度が55～70℃の領域に存在し、かつそのときの弾性率が $1.5 \times 10^8$  Pa以下となる。

[0056] 本発明者の検討によれば、 $G''/G'$ が1.0となる温度は $G'$ 及び $G''$ の物理的な意味を考えれば当然のことではあるが、トナーに含有される接着樹脂が実質的に熱変形を開始する温度であり、この温度での弾性率は熱変形の大を示すものである。比 $G''/G'$ が1.0となる温度は55～70℃、好ましくは58～68℃、さらに好ましくは59～65℃の領域にあることがよく、そのときの弾性率は $1.5 \times 10^8$  Pa以下、好ましくは $3 \times 10^7$  Pa～ $1.3 \times 10^8$  Pa、更に好ましくは $3 \times 10^7$  Pa～ $1.0 \times 10^8$  Paであることが好ましい。

[0057]  $G''/G'$ が1.0となる温度が55℃未満となる場合にはトナーの保存性が損われ、70℃を超える場合にはトナーの定着性が損われる。 $G''/G'$ が1.0となる温度での弾性率が $1.5$  Paを超える場合にはその温度によらず定着性が損われることが好ましくなく。

[0058]  $G''/G'$ が40/50、50/50、50/60、60/70、100/100及び110/140は、各々、トナーに含有される接着樹脂が実質的にガラス状態、ガラス転移状態及び溶融状態の貯蔵弾性率の温度依存性を示し、本発明者の検討によれば、これとトナーの定着性と定着速度との関係がある。すなわち、転写紙上のトナーが定着器を通過して加熱定着される際に、トナーの熱変形を容易にし、定着を確実にするにはトナーに含有される接着樹脂がガラス状態からガラス転移状態、さらに溶融に至る一連の相変化を滑らかにすることが必要である。この接着樹脂の状態の変化は貯蔵弾性率の温度依存性を測定することで行うことができる。ガラス状態にある接着樹脂の貯蔵弾性率の温度依存性がないか、小さい場合にはガラス状態からガラス転移状態、さらに溶融への移行が貯蔵弾性率の急激な変化としてあらわれ、トナーの定着という観点からは定着器の微細な温度のふれ、異なる種類の転写紙を用いた場合には、転写紙の差異による熱の伝達速度差による影響を大きく受け、極端な場合には転写紙上の最上層の定着ローラーと接触するトナーのみが溶融するだけで、下層のトナーは全く溶融せず実質的に未定着状態となる。

[0059] 本発明において、 $G''/G'$ が40/50は1.5～5.0であることがよく、好ましくは1.8～4.0、更に好ましくは2.0～3.5であることが好ましい。 $G''/G'$ が1.5未満となる場合には安定した定着性を示すトナーが得られず、 $G''/G'$ が5.0

を超える場合にはトナーの保存性が損われる場合があり好ましくない。

[0060] 本発明において、 $G''/G'$ が50/60は3～2.0であることがよく、好ましくは4～1.5、更に好ましくは5～1.0であることが好ましい。 $G''/G'$ が60/70未満となる場合には100 g/m<sup>2</sup>以上の厚みの転写紙を用いた場合に定着不良となる場合があり、 $G''/G'$ が60/70未満となる場合にはトナーの保存性が損われる場合があり好ましくない。

[0061] 本発明において、 $G''/G'$ が70/100は5.0～2.50であることがよく、好ましくは6.0～2.0、更に好ましくは7.0～2.20であることが好ましい。0.更に好ましくは7.0～2.20であることが好ましい。 $G''/G'$ が100/140が50未満となる場合には100 g/m<sup>2</sup>以上の厚みの厚い転写紙を用いた場合に定着不良となる場合があり、 $G''/G'$ が100/140が250未満となる場合には45 g/m<sup>2</sup>以下の厚みの厚い転写紙を用いた場合にホットオフセットを生じる場合があり好ましくない。

[0062] 本発明において、 $G''/G'$ が110/140は2.5～2.20であることがよく、好ましくは2.5～1.8、更に好ましくは3～1.5であることが好ましい。 $G''/G'$ が140/200が2未満となる場合には100 g/m<sup>2</sup>以上の厚みの厚い転写紙を用いた場合に充分な定着性が得られない場合があり、 $G''/G'$ が110/140が2.0を超える場合には100 g/m<sup>2</sup>以上の厚みの厚い転写紙を用いてもホットオフセットを生じる場合があり好ましくない。

[0063] 本発明において、上記の特定のレオロジー特性を有するトナーの接着樹脂としては、芳香族ビニルモノマーユニットと(メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有することが好ましい。

[0064] このブロック共重合体は、全接着樹脂に対して10重量%以上、好ましくは、25重量%以上、より好ましくは、45重量%以上トナーに含有されていることが好ましい。

[0065] このブロック共重合体としては、下記の4つの形態がある。

[0066] (i) 芳香族ビニルモノマーユニットのみによって構成されるブロックと(メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットのみによって構成されるブロックとを有するブロック共重合体。

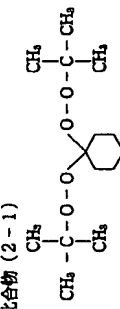
[0067] (ii) 芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットによって構成されるブロックと(メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットのみによって構成されるブロックとを有するブロック共重合体。

[0068] (iii) 芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットによって構成されるブロックと芳香族ビニルモノマーユニット

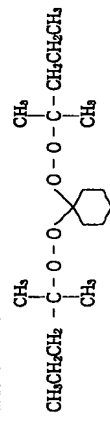


(13)

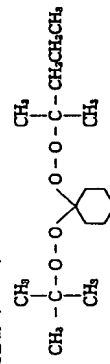
23



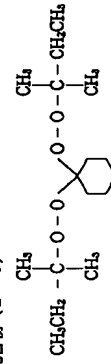
例示化合物 (2-2)



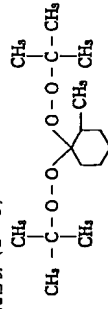
例示化合物 (2-3)



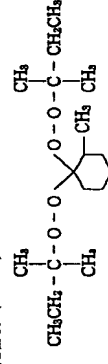
例示化合物 (2-4)



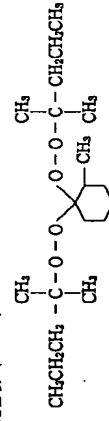
例示化合物 (2-5)



例示化合物 (2-6)



例示化合物 (2-7)



【0077】化学式(3)で表わされるラジカル重合関 40

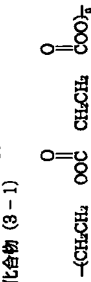
始剤としては、例えば以下の例示化合物(3-1)～

(3-5) 2

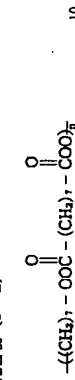
10078

(14)

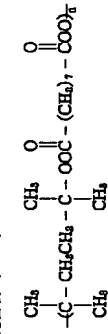
25



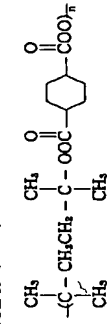
例示化合物 (3-2)



例示化合物 (3-3)



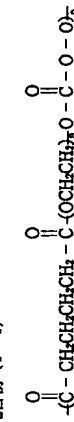
例示化合物 (3-4)



**例示化合物 (3-5)**



例示化合物 (4-1)



例示化合物 (4-2)



例示化合物 (4-3)



【0081】化学式(1)～(4)で表わされるラジカ 50 ル重合開始剤(以下、本発明に係る重合開始剤とする)

【0079】化学式(4)で表わされるラジカル重合開始剤としては、例えば以下の例示化合物(4-1)～(4-3)を挙げることができる。

**[0800]**

[外14]

10-21-71







ワックス成分は30.0～20.0の重量平均分子量を有することが好ましく、より好ましくは35.0～1.80である。低融点ワックス成分の $M_w/M_n$ は2.8以下、好ましくは2.3以下であるのが良い。高融点ワックス成分は1.00～2.5、0.00の重量平均分子量を有し、好ましくは1.500～2.000、さらに好ましくは2.000～1.80.000であるのが良い。高融点ワックス成分の $M_w/M_n$ は2.0以下、好ましくは1.5以下であるのが良い。これら条件を満足しているワックスは、本発明の重合体を結着樹脂として含有するトナーの低温度特性、耐プロッキング性及び耐オフセット性、をより向上させることができる。

[0126] 本発明において好ましく用いられる低融点ワックス成分と高融点ワックス成分の組合せとしては、例えば以下に挙げる組合せがある。

[0127] (1) 低融点炭化水素ワックス成分と高融点ワックス成分の組合せ：低融点炭化水素ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、融点が70～90℃であり、重量平均分子量が400～1,500であり、 $M_w/M_n$ が1.5～2であるのが良い。

[0128] 高融点ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素ワックスまたはポリエチレン・プロピレン共重合体であり、融点が120～160℃であり、重量平均分子量が1,500～2,000であり、 $M_w/M_n$ が2～1.5であるのが良い。

[0129] (2) 低融点炭化水素ワックス成分と高融点炭化水素ワックス成分の組合せ：低融点ワックス成分は、上記(1)で示した低融点炭化水素ワックス成分と同様のものを使用する。

[0130] 高融点炭化水素ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基としては水酸基及び/またはカルボキシ基であり、置換基を有するアルキル成分は全ワックス中の50重量%以上含有されるのが良い。さらに高融点炭化水素ワックス成分は、融点が120～150℃であり、重量平均分子量が1,000～10,000であり、 $M_w/M_n$ が1.5～2.5であるのが良い。

[0131] (3) 低融点炭化水素ワックス成分と高融点ワックス成分の組合せ：低融点炭化水素ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基は水酸基及び/またはカルボキシ基であり、置換基を有するアルキル成分が全ワックス中の40重量%以上含有されるのが良い。低融点炭化水素ワックス成分は、融点が80～115℃であり、 $M_w/M_n$ が1.5～2.5であるのが良い。

[0132] 高融点ワックス成分は、前記(1)で示した高融点ワックスと同様のものを使用できる。

せ、さらに、トナー粒子からの遊離ワックス粒子の量を低下させることが可能である。

[0121] 本発明において、好ましく用いられる低融点ワックス成分としては、分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素ワックスが挙げられる。具体的には、アルキレンを高圧でラジカル重合あるいは低圧でチーグラ触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマーワックス；高分子量のアルキレンポリマーを低分子化して得られるアルキレンポリマーワックス；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーク法により得られるポリマーレンの炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれら水を蒸留して得られる合成炭化水素ワックスがよい。更に、プレス露汗法、溶剤法、真空露汗の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスを分別したものがより好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属炭化物系炭素（多くは2種以上の多環系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるポリメチレンワックスが挙げられる。さらに、例えばジメチル法、ヒドロコル法（流動触媒法）使用、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーク法（固定触媒法を使用）により得られるワックスが挙げられる。

[0122] 上記長鎖アルキル基は末端の一部が水酸基及び置換基から誘導される官能基（例えばカルボキシ基、エステル基、エトキシ基、スルホニル基等）で置換されている。長鎖アルキル基は、例えば、炭化水素の炭化水素ワックス及びエチレン・プロピレン共重合体から誘導される。エチレンをチーグラ触媒を用いて重合し重合した後、酸として、炭化水素とポリエチレンとのアルコールを生成する。この後、加水分解することにより、長鎖アルキルアルコールを得る。このようにして得られた長鎖アルキルアルコールは、分岐が少なく、分子サイズが小さく、さらに分子サイズ分布がシャープであり、本発明の目的に合ったものである。

[0123] 本発明において好ましく用いられる高融点ワックス成分としては、分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素ワックス及びエチレン・プロピレン共重合体が挙げられる。具体的には、例えばアルキレンを高圧でラジカル重合あるいは低圧でチーグラ触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマーワックス；高分子量のアルキレンポリマーを低分子化して得られるアルキレンポリマーワックス；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーク法により得られるポリメチレンの炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれら水を蒸留して得られる合成炭化水素ワックスがよい。

[0124] 上記長鎖アルキル基は末端の一部が水酸基及び置換基から誘導される官能基（例えばカルボキシ基、エステル基、エトキシ基、スルホニル基等）で置換されている。また、ステレン（メタ）アクリル酸（エステル）、無水マレイン酸等と共重合体を形成している。

[0125] 本発明において好ましく用いられる低融点

を用いても良い。荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当り0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが好ましい。

[0140] 荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

[0141] 例えは有機金属化合物、キレート化合物、有機金属塩が挙げられる。具体的には、モノアミン金属塩；芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸；芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその無水物、そのエステル類；ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

[0142] 本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属炭化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのよう金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのよう金属との合金、およびこれら混合物が挙げられる。

[0143] 具体的には、磁性材料としては、四酸化鉄（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）、三酸化鉄（γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化鉄（ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、酸化鉄（CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、酸化鉄（MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、酸化鉄（PbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、酸化鉄（NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、酸化鉄（NdFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化鉄（BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）（BaFe<sub>2</sub>O<sub>9</sub>）、酸化鉄（MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）（MgFe<sub>2</sub>O<sub>9</sub>）、酸化鉄（LaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）（LaFe<sub>2</sub>O<sub>9</sub>）、酸化鉄（FeO<sub>3</sub>）、鉄粉（Fe）、コバルト粉（Co）、ニッケル粉（Ni）が挙げられる。上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで使用する。特に好適な磁性材料は、四酸化鉄又はγ-三酸化鉄の微粉末である。

[0144] これらの磁性体は平均粒径が0.1～2μm（より好ましくは0.1～0.5μm）で、10Kエルステッド印刷印加時の磁気特性が抗磁力20～150エルステッド、飽和磁化50～200emu/g（好ましくは50～100emu/g）、残留磁化2～20emu/gのものが好ましい。

[0145] 結着樹脂100重量部に対して、磁性体10～200重量部、好ましくは20～150重量部使用するのが良い。

[0146] 磁性体の他に、着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトその他の顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ペーシック

[0133] (4) 低融点炭化水素系ワックスと高融点炭化水素系ワックスの組合せ：低融点炭化水素系ワックスは、上記(3)で示した低融点アルキル系ワックスと同様のものを使用できる。

[0134] 高融点炭化水素系ワックスは、前記(2)で示した高融点炭化水素系ワックスと同様のものを使用できる。

[0135] 本発明のトナーにおいて、所定のレオロジー特性を確保し、結着樹脂及びワックスの比率を調整させるためには、結着樹脂とワックスとの適切な混合が重要である。すなわち、結着樹脂及びワックスが適切に選択されたとしても、これらの混合が不適切な方法でなされた場合には、本来の良好なレオロジー的な特性を発揮することができないからである。

[0136] 本発明のトナーにおいて好ましく用いられる結着樹脂とワックスの混合方法を以下に説明する。

[0137] 本発明のトナーにおいて、その粘弾性の特徴を確保させるためには、低粘性結着樹脂成分と高粘性結着樹脂成分と高融点ワックス成分と低融点ワックス成分とを併せて用いることであり、種々の方法により混合される。

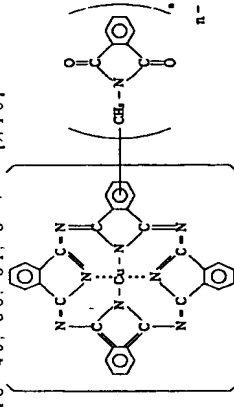
[0138] 一般的には粉砕した固相のワックスを結着樹脂及び着色剤（磁性体）とベンゾエミキサーの如き混合機で混合したのちに溶融混合することにより混合する。ワックスの低融点成分、高融点成分及び必要に応じて第3のワックス成分をあらかじめ溶融混合しても良い。他のワックスの添加方法としては結着樹脂を有機溶剤に溶解し、その後ワックスを添加し、溶剤を蒸発除去する方法が挙げられる。さらに、有機溶剤を用いずに結着樹脂を溶解しワックスを添加する方法がある。これらの方法によりワックスを結着樹脂中に添加する場合、ワックス成分はあらかじめ低融点ワックス成分、高融点ワックス成分及び必要に応じて第3のワックス成分を溶解混合したものを併用することができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合し成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶融し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、結着樹脂を有機溶剤から蒸発除去する方法及び結着樹脂の合成工程で低融点ワックス成分を添加する方法がある。この場合には、高融点ワックス成分は低融点ワックス成分を含有する結着樹脂、着色剤（磁性体）とベンゾエミキサーの如き混合機で溶解混合したのちに溶解混合することによりトナーに添加される。

[0139] 本発明の静電荷電像用トナーは、その荷電性をさらに安定化させるために必要に応じて荷電制御剤

レッド1, C. I. モーダントレッド30, C. I. ダ  
 イレクトブルー1, C. I. ダイレクトブルー2, C.  
 I. アシッドブルー9, C. I. アシッドブルー15,  
 C. I. ペーシックブルー3, C. I. ペーシックブル  
 ー5, C. I. モーダントブルー7, C. I. ダイレク  
 トグリーン6, C. I. ペーシックグリーン4, C.  
 I. ペーシックグリーン6がある。顔料としては、ミネ  
 ラルフアストイエロー、ネーフルイエロー、ナフトール  
 イエロー、ハンザイエロー-G、バーマネントイエロー  
 NCG、ターラゼンレーキ、モリアデンオレンジ、バ  
 ーマネントオレンジGTR、ピラソロンオレンジ、ベン  
 ジンオレンジG、カドミウムレッド、バーマネントレ  
 ッド4R、ウォッチングレッドカドミウム塩、エオン  
 レーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、フア  
 ストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバ  
 ルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブル  
 レーキ、フラジオアニンブルー、ファーストスカイブル  
 ー、インダンスレンブルーBC、ピグメントグリーン  
 B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローダ  
 リングがある。

【0147】本発明のトナーを二成分系現像剤又は一  
 成分系現像剤利用の非磁性フルカラートナーとして使用す  
 る場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられ  
 る。マゼンタ用着色剤としては、C. I. ビグメント  
 レッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1  
 1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 1  
 9, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 3  
 8, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 5



【0151】イエロー用着色剤としては、C. I. ビ  
 グメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10,  
 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 6  
 5, 73, 83, C. I. バットイエロー1, 3, 20  
 が挙げられる。

【0152】非磁性カラートナーにおいて、着色剤の使  
 用量は樹脂樹脂100重量部に対して、0.1~60重  
 量部好ましくは0.5~50重量部である。

【0153】本発明のトナーに流動性向上剤を添加（特  
 に外添）しても良い。流動性向上剤は、トナーに添加す  
 ることにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得  
 るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリ

【0155】  
 $\text{SiCl}_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$   
 【0156】この製造工程において、塩化アルミニウム  
 又は塩化チタンの他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロ  
 ゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属  
 塩化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカと  
 してはそれらも包含する。その微粉は、平均の一次粒径\*

AEROSIL (日本アエロシル社)

130

200

300

380

TT600

MOX170

MOX80

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

T30

T40

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDK N 20  
(WACKER-CHEMIE GMBH社)

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)

Fransol (Fransil社)

【0159】さらには、酸ケイ素ハロゲン化合物の気相  
 酸化により生成されたシリカ微粉体に脱水処理した処  
 理シリカ微粉体がより好ましい。酸処理シリカ微粉体  
 において、メタノール溶液試験によって測定された脱水化  
 度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を  
 処理したものが特に好ましい。

【0160】脱水方法としては、シリカ微粉体と反応  
 あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処  
 理することによって付与される。好ましい方法として  
 は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成され  
 たシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0161】有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチル  
 ジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラ  
 ン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラ  
 ン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシ  
 ラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチ  
 ルクロルシラン、ブロメチルジメチルクロルシラン、  
 α-クロロエチレントリクロルシラン、p-クロロエチ  
 ルトリクロルシラン、クロロメチルジメチルクロルシラ

ン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリ  
 ルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビ  
 ニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシ  
 ラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキ  
 シラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジフェニル  
 テトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルシロ  
 メチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシ  
 ロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個  
 短のSiに結合した水酸基を含有するジメチルシリロ  
 キサン等がある。さらに、ジメチルシリコンオイルの  
 如きシリコンオイルが挙げられる。これらは1種ある  
 いは2種以上の混合物で用いられる。

【0162】流動性向上剤として、前述した酸式シリ  
 カを、衣に基けるアミノ基を有するカップリング剤ない

【0163】

【外17】





【0214】本発明の重合体の製造:

(製造例1) 精製したキシレン200重量部を、遠流管、撹拌機、温度計、蒸発導入管及び滴下装置を備えた反応容器に投入した後、蒸発管を通過しながら100℃まで加熱し、第1段階の重合反応として、スチレンモノマー78重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)2、3重量部及びキシレン100重量部からなる第1のモノマー組成物を2時間かけて滴下し、その温度で8時間保持した。次に第2段階の重合反応として、モノマー組成物を120℃まで加熱してアクリル酸ブチルモノマー組成物を1時間かけて滴下し、その温度で5時間保持し重合反応を終了し、重合体(1)のキシレン溶液を得た。

【0215】得られた重合体(1)のキシレン溶液から減圧下でキシレンを留去することにより重合体(1)の固形物を得た。

【0216】得られた重合体(1)は、 $M_w=1890$   
0、 $M_n=9800$ 、 $M_w/M_n=1.9$ 、 $T_g=6$   
1、8℃であった。

【0217】得られた重合体(1)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、図7に示す様な結果を得た。これを図8に示す比較例1のランダム共重合体からなる重合体(19)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルと比較したところ、重合体(1)では一部、ランダム共重合体が生じているが、同時にアクリル酸ブチルモノマーユニットのみから構成されるブロック重合体が生じると推定される新たなシグナルを3.8 ppm付近に検出した。

【0218】(製造例2) 第1段階の重合反応としてモノマーをスチレンモノマー70重量部、マレイン酸モノブチルモノマー8重量部とし、第2段階の重合反応としてアクリル酸ブチルモノマー22重量部とした以外は製造例1と同様にして、重合体(2)を得た。

【0219】得られた重合体(2)は、 $M_w=1990$   
0、 $M_n=8100$ 、 $M_w/M_n=2.5$ であり、 $T_g=62.4$ ℃であった。

【0220】(製造例3) 第1段階の重合反応としてアクリル酸ブチルモノマー22重量部、例示化合物(2-5)2、3重量部及びキシレン80重量部からなる第1のモノマー組成物を用い、第2段階の重合反応としてスチレンモノマー78重量部及びキシレン50重量部からなる第2のモノマー組成物を用いた以外は製造例1と同様にして、重合体(3)を得た。

【0221】得られた重合体(3)は、 $M_w=2910$   
0、 $M_n=12400$ 、 $M_w/M_n=2.4$ 、 $T_g=62.8$ ℃であった。

【0222】(製造例4) ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-4)を用いて第1段階の重合反応を90℃で7時間行ない、第2段階の重合反応を115℃で8

て担持され、且つ現象スリープ108の表面との摩擦及び/又は磁性トナナー同士の摩擦によって、例えば、マイナスのトリブ電荷が与えられる。更に、弾性規制ブレーキ111を現象スリープ108を弾性的に押圧する様に設け、トナナー層の厚さを薄く(30〜300µm)且つ均一に規制して、現象領域Dにおける感光ドラム101と現象スリープ108との間隙よりも狭いトナナー層を形成させる。現象スリープ108の回転速度を調整することによって、現象スリープ108の減速速度が感光ドラム101の表面の速度と実質的に等速、若しくはそれに近く速度となるようにする。現象領域Dにおいて、現象スリープ108に現象バイアス電圧として、交流バイアス又はパルスバイアスをバイアス印加手段109により印加してもよい。この交流バイアスは1が200〜4、000Hz、 $V_{pp}$ が500〜3、000Vであればよい。現象領域Dにおける磁性トナナーの駆動に際し、感光ドラム101の表面の静電気力、及び交流バイアス又はパルスバイアスの如き現象バイアス電圧の作用によって、磁性トナナーは静電荷像側に移動する。

【0208】上述の本発明の画像形成装置をフアクシミリのアプリンターに適用する場合には、光電露光は受信データをプリントするための露光になる。図6はこの場合の一例をブロック図で示したものである。

【0209】コントローラ131は画像読取部130とプリンター139を制御する。コントローラ131とプリンター139は制御する。コントローラ131の全はCPU137により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路133を通して相手局に送出される。相手局から受けたデータは受信回路132を通してプリンター139に送られる。画像メモリ131は所定の画像データが記憶される。プリンターコントローラ138はプリンター139を制御している。134は電話である。

【0210】回路135から受信された画像(回線)を紹介して格納されたリモコンからの画像情報は、受信回路132で復調された後、CPU137は画像情報の複写を行ない順次画像メモリ136に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ136に格納されると、そのページの画像をメモリ136に格納したリタコントローラ138に複写化された1ページの画像情報を送出する。プリンターコントローラ138は、CPU137からの1ページの画像情報を受け取り、そのページの画像情報配線を行うべく、プリンタ139を制御する。

【0211】尚、CPU137は、プリンタ139による配線に、次のページの変更を行っている。

【0212】以上の様に、画像の受信と配線が行われる。

【0213】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

時間行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(4)を得た。

【0223】得られた重合体(4)は、 $M_w=2450$   
0、 $M_n=12300$ 、 $M_w/M_n=2.0$ 、 $T_g=60.9$ ℃であった。

【0224】(製造例5) ラジカル重合開始剤として例示化合物(1-2)1重量部と例示化合物(1-3)1.5重量部を用いて、第1段階の重合反応を75℃で6時間行ない、第2段階の重合反応を105℃で7時間行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(5)を得た。

【0225】得られた重合体(5)は、 $M_w=1690$   
0、 $M_n=7700$ 、 $M_w/M_n=2.2$ 、 $T_g=59.7$ ℃であった。

【0226】(製造例6) ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-3)2重量部を用い、第1段階の重合反応を113℃で4時間行ない、第2段階の重合反応を140℃で5時間行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(6)を得た。

【0227】得られた重合体(6)は、 $M_w=2190$   
0、 $M_n=9500$ 、 $M_w/M_n=2.3$ 、 $T_g=61.1$ ℃であった。

【0228】(製造例7) 第1段階の重合反応において、第1のモノマー組成物のモノマーをスチレン57重量部とアクリル酸ブチルモノマー6重量部に変更し、第2段階の重合反応において、第2のモノマー組成物のモノマーをスチレンモノマー20重量部とアクリル酸ブチルモノマー17重量部に変更した以外は製造例1と同様にして、重合体(7)を得た。

【0229】得られた重合体(7)は、 $M_w=2340$   
0、 $M_n=9100$ 、 $M_w/M_n=2.6$ 、 $T_g=58.2$ ℃であった。

【0230】(製造例8) 反応溶液をキシレンからトルエンに変更して、さらにラジカル重合開始剤として例示化合物(3-2)2重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を75℃で6時間行なった後、反応容器の温度90℃として5時間重合反応を行なった後、製造例1と同様にして第2段階の重合反応を行なって重合体(8)を得た。

【0231】得られた重合体(8)は、 $M_w=2350$   
0、 $M_n=11000$ 、 $M_w/M_n=2.1$ 、 $T_g=60.9$ ℃であった。

【0232】(製造例9) スチレンモノマー50重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-2)2.2重量部及びキシレン50重量部からなる第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を75℃で4時間行ない、次に反応容器の温度を90℃として、アクリル酸ブチルモノマー22重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)2重量部及びキシレン50重量部からなる第2のモノマー組成物を2時間かけて滴

下し、その温度で3時間保持した。次に反応容器の温度を120℃としてスチレンモノマー28重量部とキシレン50重量部からなる第3のモノマー溶液を2時間かけて滴下し、その温度で4時間保持し重合反応を終了した。以外は製造例1と同様にして、重合体(9)を得た。

【0233】得られた重合体(9)は、 $M_w=2080$   
0、 $M_n=8100$ 、 $M_w/M_n=2.6$ であり、 $T_g=53.3$ ℃であった。

【0234】(製造例10) モノマーとしてスチレンモノマー70重量部に変更し、ラジカル重合開始剤の使用量を0.07重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて、第1段階の重合反応を82℃で12時間行なった後、反応溶液の温度を95℃として10時間反応を行なった後、製造例1と同様にして第2段階の重合反応を行なって重合体(10)を得た。

【0235】得られた重合体(10)は、 $M_w=381$   
000、 $M_n=148000$ 、 $M_w/M_n=2.6$ であり、 $T_g=54.1$ ℃であった。

【0236】(製造例11) スチレンモノマー72重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-3)0.15重量部及びキシレン50重量部からなる第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を98℃で10時間行ない、次に反応容器の温度を123℃にし、第2のモノマー組成物としてアクリル酸ブチルモノマー28重量部を1時間かけて滴下してその温度を20時間保持して第2段階の重合反応を終了することにより、重合体(11)を得た。

【0237】得られた重合体(11)は、 $M_w=461$   
000、 $M_n=177000$ 、 $M_w/M_n=2.6$ 、 $T_g=57.5$ ℃であった。

【0238】(製造例12) モノマーをスチレンモノマー72重量部とジビニルベンゼンモノマー0.005重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を行なった以外は製造例9と同様にして、重合体(12)を得た。

【0239】得られた重合体(12)は、 $M_w=549$   
000、 $M_n=189000$ 、 $M_w/M_n=2.9$ 、 $T_g=57.6$ ℃であった。

【0240】(製造例13) モノマーとしてスチレンモノマー68重量部とマレイン酸モノブチルモノマー4重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階のラジカル重合を行なった以外は製造例10と同様にして、重合体(13)を得た。

【0241】得られた重合体(13)は、 $M_w=473$   
000、 $M_n=169000$ 、 $M_w/M_n=2.8$ 、 $T_g=57.9$ ℃であった。

【0242】(製造例14) 製造例10で得た重合体(10)50重量部とキシレン400重量部に溶解して反応容器に投入した以外は製造例1と同様にして、重合体(14)を得た。

50

【0243】得られた重合体は、 $M_w=103000$ 、 $M_n=9700$ 、 $M_w/M_n=10.6$ 、 $T_g=56$ 、 $3^\circ\text{C}$ であった。

【0244】(製造例15) 製造例9において、第1段階の重合反応終了時点で反応溶媒であるトルエンを可能なかぎり加熱することなく減圧留去することにより、分子内に重合開始剤に由来する過酸化物質を有する中間体(1)を得た。

【0245】この中間体(1)を固形分に換算して30重量部となる量と、スチレンモノマー50重量部、アクリル酸ブチルモノマー20重量部及びエーミルバークシクエーテルヘキサエトール0.2重量部からなるモノマー組成物を調製した。還流釜、撹拌機、温度計及び真空導入管を備えた反応容器に投入された0.1重量%のポリビニルアルコール0.1重量%を含む脱気した脱イオン水250重量部に、上記モノマー組成物を投入して脱精液を調製した。反応容器を73℃まで加熱してその温度で5時間反応を行なった。次に反応容器を95℃まで昇温して更に2時間反応して重合反応を終了した。得られた懸濁液を蒸留し、水洗し、乾燥して重合体(15)を得た。

【0246】得られた重合体(15)は、 $M_w=181000$ 、 $M_n=14500$ 、 $M_w/M_n=12.5$ 、 $T_g=58.4^\circ\text{C}$ であった。

【0247】(製造例16) 製造例15において、中間体(1)を溶解するモノマー組成物のモノマーをスチレンモノマー50重量部、アクリル酸ブチルモノマー20重量部、ジビニルベンゼンモノマー0.1重量部とした以外は同様にして、重合体(16)を得た。

【0248】得られた重合体(16)は、 $M_w=238000$ 、 $M_n=119000$ 、 $M_w/M_n=20.0$ 、 $T_g=58.1^\circ\text{C}$ であった。

【0249】(製造例17) 製造例1において、重合反応を行う前にキシレン200重量部に融点69.3℃の酸化水素ワックスを1.4重量部添加した以外は同様にして重合反応を行うことにより、酸化水素ワックスを含む重合体(17)を得た。

【0250】得られた重合体(17)は、 $M_w=231000$ 、 $M_n=7900$ 、 $M_w/M_n=29$ 、 $T_g=60.3^\circ\text{C}$ であった。

【0251】(製造例18) 製造例11に於て、重合反応を行う前にキシレン200重量部に融点135℃のポリプロピレンワックスを9重量部添加した以外は同様にして重合反応を行うことにより、酸化水素ワックスを含む重合体(18)を得た。

【0252】得られた重合体(18)は、 $M_w=482000$ 、 $M_n=173000$ 、 $M_w/M_n=2.8$ 、 $T_g=58.1^\circ\text{C}$ であった。

重合体(1)  
懸濁液法により製造したスチレン・アクリル酸ブチルモノマー共重合体 ( $M_w=51000$ 、 $M_w/M_n=2.6$ 、 $T_g=61.3^\circ\text{C}$ )

$g=56.7^\circ\text{C}$ であった。

【0253】(製造例19) 製造例1において、ラジカル重合開始剤量を5重量部とした以外は同様にして重合反応を行うことにより、重合体(19)を得た。

【0254】得られた重合体(19)は $M_w=11300$ 、 $M_n=4500$ 、 $M_w/M_n=2.5$ 、 $T_g=60.1^\circ\text{C}$ であった。

【0255】(比較製造例1) 精製したキシレン200重量部を、還流釜、撹拌機、温度計、真空導入管及び滴下装置を備えた反応容器に投入した後に真空を適宜しながら110℃まで加熱し、スチレンモノマー78重量部、アクリル酸ブチルモノマー22重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)2.3重量部及びキシレン100重量部からなるモノマー組成物を2時間かけて滴下し、その温度で8時間保持して重合反応を終了することによって重合体(20)を得た。

【0256】得られた重合体(20)は、 $M_w=13200$ 、 $M_n=5700$ 、 $M_w/M_n=2.3$ 、 $T_g=60.4^\circ\text{C}$ であった。

【0257】得られた重合体(20)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ図8に示すような結果を得た。

【0258】(比較製造例2) スチレンモノマー78重量部、アクリル酸ブチルモノマー22重量部及びラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)0.15重量部からなるモノマー組成物を、0.1重量%のポリビニルアルコールを含む脱気した脱イオン水250重量部をいれたオートクレーブに投入し、90℃で8時間重合反応を行ない、次に110℃まで加熱して3時間反応を行なって重合体(21)を得た。

【0259】得られた重合体(21)は、 $M_w=426000$ 、 $M_n=164000$ 、 $M_w/M_n=2.6$ であり、 $T_g=60.9^\circ\text{C}$ であった。

【0260】(比較製造例3) ラジカル重合開始剤を過酸化ベンゾイル3重量部とした以外は比較製造例1と同様にして比較用重合体(22)を得た。

【0261】得られた重合体(22)は、 $M_w=121000$ 、 $M_n=5900$ 、 $M_w/M_n=2.1$ 、 $T_g=60.1^\circ\text{C}$ であった。

【0262】(比較製造例4) 製造例15で用いた中間体(1)に代えて重合体(20)30重量部を使用した以外は製造例15と同様にして重合体(23)を得た。

【0263】得られた重合体(23)は、 $M_w=179000$ 、 $M_n=7900$ 、 $M_w/M_n=22.7$ 、 $T_g=58.2^\circ\text{C}$ であった。

【0264】(製造例1)

【0265】上記の樹脂組成物を有機溶剤に溶解し均一な溶液状態とし、減圧下有機溶剤を留去して結着樹脂組成物(A)を得た。

【0266】得られた結着樹脂組成物(A)は、ガラス\*

- (a) 結着樹脂組成物(A)  
(b) 磁性体：(平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ )  
(c) モノアノ金属結核：(負荷電性制御剤)  
(d) ワックス：ポリプロピレンワックス (エチレンを約5重量%共重合したワックス；融点135℃、 $M_w=8500$ 、 $M_n=1100$ ) 4重量部

【0268】上記材料をベンジエミキサーで前混合し、10

【0269】得られたトナーは、トナーのT<sub>H</sub>P可溶成分のGPCによる分子重量分布において、分子重量18200にメインピークを及び分子重量413000にサブピークを有していた。

【0270】この磁性トナーのレオロジー特性を測定するためにトナーを加熱、溶解し、直径約8mm、高さ3mmの円柱状試料を調製し、常法に従って直径7.9mmのセラレテッド型のパラレルプレート間に固定し、貯蔵粘性及び損失粘性率の温度依存性を測定した。粘性率の温度依存性の測定結果を図1に示す。

【0271】ワックスの分散性を評価するために上記磁性トナーを光学顕微鏡に覆板をとりつけて低倍率(約30倍)で一視野中の約500個のトナー粒子を観察したところ、逆離したワックスの存在を示す輝点は視野に9~10点みられるだけであり良好であった。

【0272】この磁性トナーを図5に示すデジタル増写機(キヤノン製GP-215)に用いて10枚の連続面出し耐久を行なった。

【0273】デジタル増写機においては、直径30mmのアルミニウム製シリンドラにOPC感光層を有する感光ドラムに、一次帯電器で700Vに帯電し、レーザー光によってイメージキャニングによりデジタル増像を形成し、4種の磁極(現象磁極は950ガウス)を有する固定磁石を包囲している現象スリーブにより摩擦帯電された負帯電性絶縁性磁性トナーによって反転現像した。

【0274】現象スリーブには、直流バイアス-600V及び交流バイアスV<sub>pp</sub>800V(1800Hz)を印加した。感光ドラム上の磁性トナー像を転写手段によって普通紙に静電転写し、普通紙を除電して後に普通紙を感光ドラムから分離し、普通紙上の磁性トナー像を加熱ローラー及び加圧ローラーを有する加熱加圧手段で定着

【0275】画像速度は耐久初期(1~10枚目)で

1. 4. 10万枚耐久終了時点で1.43とほとんど変化せず、ライン画像の飛散、太りの加減も面変化もなく良好であった。10万枚耐久終了時点でOPC感光ドラム上を詳細に観察したところ、逆離したワックスの付着もみられずOPC感光ドラム表面にも目立つ損傷はみられなかった。画像上にはOPC感光ドラム表面の損傷に起因すると推定される画像欠陥はなかった。

【0276】次にデジタル複写機の定着器をとりはず

【0277】以上の様な定着テストの結果、60g/m<sup>2</sup>で定着率17%であり、50g/m<sup>2</sup>、80g/m<sup>2</sup>及び120g/m<sup>2</sup>の各定着率を用いた場合の速度低下率は、9%、21%及び24%と実用上問題ないレベルであった。50℃に温度制御された恒温槽内に20日間放置して耐ブロッキング性試験を行なったところ、流動性の変化はみられず良好であった。

【0278】(実施例2) ワックスを融点69℃の酸化水素ワックス2重量部と実施例1で用いた融点135℃のポリプロピレンワックス3重量部とを溶解混合して調製した低融点ワックスと高融点ワックスの均一混合体を使用した以外は、実施例1と同様にして磁性トナー(2)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

【0279】(実施例3) 結着樹脂組成物(A)に代えて、重合体(1)70重量部と重合体(13)30重量部とを有機溶剤に溶解して均一に混合した後に有機溶剤を留去して調製した結着樹脂組成物(B)を用いた以外は、実施例1と同様にして磁性トナー(3)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

【0280】ワックスを実施例2で用いた

【0281】ワックスを実施例2で用いた

もの使用した以外は、実施例3と同様に磁性トナー(4)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0281] (実施例5) 結着樹脂組成物(A)に代えて、以下に示す重合性を有機溶剤に溶解して均一な溶液\*

結着樹脂: 重合体(1)  
重合体(3)  
重合体(11)

[0283] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0284] (実施例6) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(7)  
重合体(11)

[0286] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0287] (実施例7) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(9)  
重合体(11)

[0289] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0290] (実施例8) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(1)  
重合体(13)

溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体 (Mw=17  
500, Mw/Mn=2.3, Tg=61.0℃)

[0292] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0294]

[0293] (実施例9) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(1)  
重合体(13)

実施例1で用いた溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体

実施例8で用いた溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体

[0295] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0297]

[0296] (実施例10) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

重合体(17)  
重合体(11)

[0298] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0299] (実施例11) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

重合体(17)  
重合体(18)

[0301] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0302] (実施例12) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)のかわりに重合体(19)を用いて調製した結着樹脂組成物(1)を用いた以外は、実施例1と同様に磁性トナー(12)を得た。

[0303] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0304] (比較例1) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)のかわりに重合体(20)を用いて調製した結着樹脂組成物(K)を用いた以外は実施例1と同様に磁性トナー(1)を得た。

[0305] この磁性トナーのレオロジー特性を測定するためにトナーを加熱、溶解し、直径約8mm、高さ3mmの円柱状試料を製作し、常法に従って直径7.9mmのセレイテッド型のパラレルプレート上に固定し、貯蔵弾性率及び損失弾性率の温度依存性を測定した。弾性率の温度依存性の測定結果を図4に示す。

[0306] 実施例1と同様に比較用トナー(1)を評価したところ、表1及び2に示す様に明らかに劣るものであった。

[0307] (比較例2) 結着樹脂組成物(A)に代えて、重合体(23)を100重量部用いた以外は実施例2と同様に比較用トナー(2)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0308] (比較例3) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)及び懸濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体(2)に代えて、重合体(22)、70重量部と重合体(21)30重量部を用いて調製した結着樹脂組成物(L)を用いた以外は実施例1と同様に比較用トナー(3)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0309] (比較例4) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)及び懸濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体(2)に代えて、重合体(20)70重量部と重合体(22)30重量部を用いて調製した結着樹脂組成物(M)を用いた以外は実施例1と同様に比較用トナー(4)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0310] 評価方法について以下に説明する。

[0311] 定着性評価 (加熱ローラー表面温度110℃)

加熱ローラーの表面温度110℃で、50g/m<sup>2</sup>、60g/m<sup>2</sup>、80g/m<sup>2</sup>、及び120g/m<sup>2</sup>の各紙厚紙を用いて作成したトナーの未定着面を定着し、定着面を50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけたシムポン紙(10320) (Ozu paper Co., Lt

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

10320) 定着性を測定した。

d.)で10回繰り返し、繰り返し後の温度低下率を測定した。

[0312]

ランク10...温度低下率 1%未満

ランク9...温度低下率 1~5%

ランク8...温度低下率 6~10%

ランク7...温度低下率 11~15%

ランク6...温度低下率 16~20%

ランク5...温度低下率 21~25%

ランク4...温度低下率 26~30%

ランク3...温度低下率 31~35%

ランク2...温度低下率 36~40%

ランク1...温度低下率 41%以上

[0313] 耐オフセット性 (加熱ローラーの表面温度210℃)

加熱ローラーの表面温度210℃で、50g/m<sup>2</sup>及び120g/m<sup>2</sup>の各紙厚紙を用いて作成したトナーの未定着面を定着し、トナーが加熱ローラー表面にトナーが移行しているかを否かで評価した。

[0314]

ランク5...トナーが移行せず

ランク4...ごく微量の量のトナーが移行

ランク3...微量の量のトナーが移行

ランク2...トナーの移行が明確

ランク1...紙が加熱ローラーにまきつく

[0315] 耐プロセッシング試験 (温度50℃、20日間)

約20gのトナーを100mlのポリカーブに入れ、50℃で10日間放置した後、目視で評価した。

[0316]

ランク5...変化なし

ランク4...感果体があるが、すぐにほぐれる

ランク3...ほぐれにくい

ランク2...流動性なし

ランク1...ケーキング

[0317] ベタ屑部最大画像濃度 (エッジ効果のない部分の最大画像濃度)は、Macbeth RD918 (マクベス社)にて測定した。

[0318] トナーにおけるワックス分散性の評価

トナーを光学顕微鏡に偏光板をとりつけ低倍率 (例えば50~100倍) で観察し、トナー粒子300個当りトナー粒子から遊離しているワックス粒子の存在を示す

評価方法を以下に説明する。

[0319]

ランク5...偏光板を通して観察なし

ランク4...1~10個の観察

ランク3...11~20個の観察

ランク2...21~50個の観察

ランク1...51個以上の観察がある。

[0320]



【表1】

表1

試料番号	ガラス組成物 (重量%)			ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)
実施例1	61.5	61.5	61.5	12200	149000	18200	418000	418000	418000	418000	418000
実施例2	61.5	61.5	61.5	12200	147000	18100	413000	413000	413000	413000	413000
実施例3	61.5	61.5	61.5	12200	118000	18000	368000	368000	368000	368000	368000
実施例4	61.5	61.5	61.5	12200	118000	18000	368000	368000	368000	368000	368000
実施例5	61.5	61.5	61.5	12200	133000	20300	469000	469000	469000	469000	469000
実施例6	61.5	61.5	61.5	12200	139000	22700	412000	412000	412000	412000	412000
実施例7	61.5	61.5	61.5	12200	149000	21300	434000	434000	434000	434000	434000
実施例8	61.5	61.5	61.5	12200	149000	17400	448000	448000	448000	448000	448000
実施例9	61.5	61.5	61.5	12200	141000	17700	432000	432000	432000	432000	432000
実施例10	61.5	61.5	61.5	12200	143000	20600	459000	459000	459000	459000	459000
実施例11	61.5	61.5	61.5	12200	141000	21100	439000	439000	439000	439000	439000
実施例12	61.5	61.5	61.5	12200	123000	10300	428000	428000	428000	428000	428000
比較例1	61.5	61.5	61.5	12200	158000	11800	449000	449000	449000	449000	449000
比較例2	61.5	61.5	61.5	12200	179000	188000	-	-	-	-	-
比較例3	61.5	61.5	61.5	12200	122000	12800	384000	384000	384000	384000	384000
比較例4	61.5	61.5	61.5	12200	125000	11800	394000	394000	394000	394000	394000

【表2】

表2

試料番号	ガラス組成物 (重量%)			ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)
実施例1	61.5	61.5	61.5	12200	149000	18200	418000	418000	418000	418000	418000
実施例2	61.5	61.5	61.5	12200	147000	18100	413000	413000	413000	413000	413000
実施例3	61.5	61.5	61.5	12200	118000	18000	368000	368000	368000	368000	368000
実施例4	61.5	61.5	61.5	12200	118000	18000	368000	368000	368000	368000	368000
実施例5	61.5	61.5	61.5	12200	133000	20300	469000	469000	469000	469000	469000
実施例6	61.5	61.5	61.5	12200	139000	22700	412000	412000	412000	412000	412000
実施例7	61.5	61.5	61.5	12200	149000	21300	434000	434000	434000	434000	434000
実施例8	61.5	61.5	61.5	12200	149000	17400	448000	448000	448000	448000	448000
実施例9	61.5	61.5	61.5	12200	141000	17700	432000	432000	432000	432000	432000
実施例10	61.5	61.5	61.5	12200	143000	20600	459000	459000	459000	459000	459000
実施例11	61.5	61.5	61.5	12200	141000	21100	439000	439000	439000	439000	439000
実施例12	61.5	61.5	61.5	12200	123000	10300	428000	428000	428000	428000	428000
比較例1	61.5	61.5	61.5	12200	158000	11800	449000	449000	449000	449000	449000
比較例2	61.5	61.5	61.5	12200	179000	188000	-	-	-	-	-
比較例3	61.5	61.5	61.5	12200	122000	12800	384000	384000	384000	384000	384000
比較例4	61.5	61.5	61.5	12200	125000	11800	394000	394000	394000	394000	394000

【表3】

表3

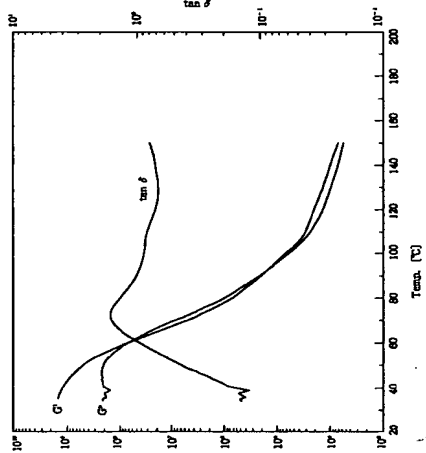
【表3】 本発明の静電荷使用用トナーは、転写紙の厚みが厚い紙であっても良好な転写性を有する。図1は本発明のトナーのレオロジー特性を示すグラフである。

【表4】

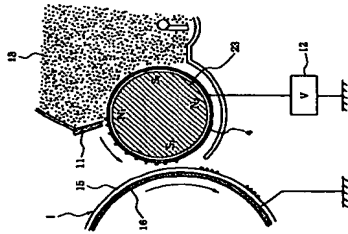
表4

試料番号	ガラス組成物 (重量%)			ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)		ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)
実施例1	61.5	61.5	61.5	12200	149000	18200	418000	418000	418000	418000	418000
実施例2	61.5	61.5	61.5	12200	147000	18100	413000	413000	413000	413000	413000
実施例3	61.5	61.5	61.5	12200	118000	18000	368000	368000	368000	368000	368000
実施例4	61.5	61.5	61.5	12200	118000	18000	368000	368000	368000	368000	368000
実施例5	61.5	61.5	61.5	12200	133000	20300	469000	469000	469000	469000	469000
実施例6	61.5	61.5	61.5	12200	139000	22700	412000	412000	412000	412000	412000
実施例7	61.5	61.5	61.5	12200	149000	21300	434000	434000	434000	434000	434000
実施例8	61.5	61.5	61.5	12200	149000	17400	448000	448000	448000	448000	448000
実施例9	61.5	61.5	61.5	12200	141000	17700	432000	432000	432000	432000	432000
実施例10	61.5	61.5	61.5	12200	143000	20600	459000	459000	459000	459000	459000
実施例11	61.5	61.5	61.5	12200	141000	21100	439000	439000	439000	439000	439000
実施例12	61.5	61.5	61.5	12200	123000	10300	428000	428000	428000	428000	428000
比較例1	61.5	61.5	61.5	12200	158000	11800	449000	449000	449000	449000	449000
比較例2	61.5	61.5	61.5	12200	179000	188000	-	-	-	-	-
比較例3	61.5	61.5	61.5	12200	122000	12800	384000	384000	384000	384000	384000
比較例4	61.5	61.5	61.5	12200	125000	11800	394000	394000	394000	394000	394000

【図1】



【図3】



【図2】

【図2】 本発明のトナーが適用し得る画像形成装置の一例を示す説明図である。

【図3】 図2に示す画像形成装置の現像部の拡大図を示す。

【図4】 比較用トナーのレオロジー特性を示すグラフである。

【図5】 本発明の画像形成方法を要約し得る画像形成装置の他の例を示す説明図である。

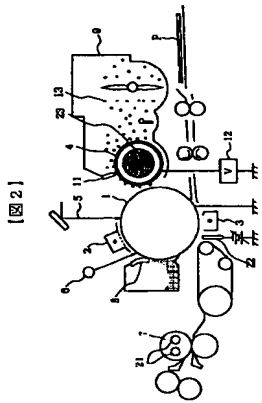
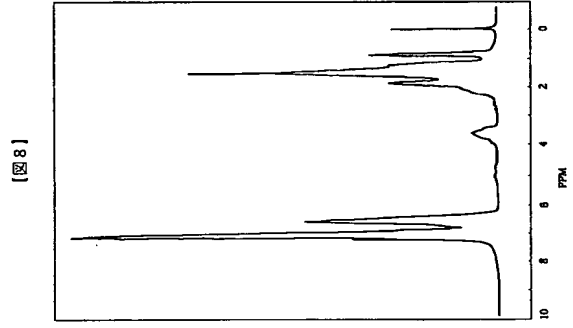
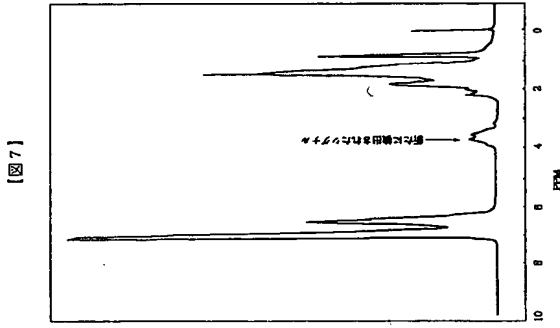
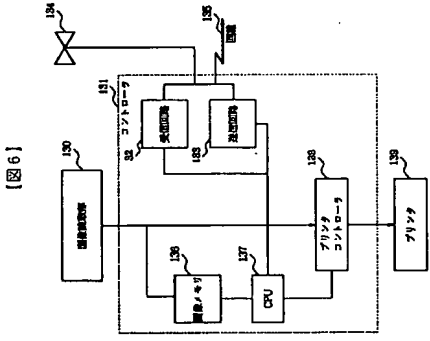
【図6】 本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置を要約し得る説明図である。

【図7】 製造例1で製造した重合体 (1) の H-NMR のスペクトルのチャートを示す図である。

【図8】 比較製造例1で製造した重合体 (20) の H-NMR スペクトルのチャートを示す図である。

【符号の説明】

- 1 静電荷保持剤
- 2 一次帯電器
- 3 転写帯電器
- 4 現像スリーブ
- 5 露光
- 6 イレール露光
- 7 加熱加圧ローラー定着器
- 8 クリーニングブレード
- 9 現像器
- 10 フォトリソグラフィ装置のプリンターに適用する場合のブロック図を示す。
- 11 磁性ブレード
- 12 バイアス印加手段
- 13 磁性トナー
- 15 感光層
- 16 導電性基体
- 17 磁性ドラムブレード
- 21 ヒート
- 22 除電手段
- 23 多極永久磁石
- 101 感光ドラム
- 103 現像剤容器
- 104 一成分系現像剤
- 105 多極永久磁石
- 108 現像スリーブ
- 109 バイアス印加電圧
- 111 磁性現像ブレード
- 113 接触 (ローラー) 転写手段
- 114 電圧印加手段
- 115 露光
- 20 イレール露光
- 118 加熱加圧ローラー定着器
- 118a クリーニングブレード
- 119 接触 (ローラー) 帯電手段
- 120 現像手段
- P 被記録材



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成13年9月26日(2001.9.26)

【公開番号】特開平10-171156

【公開日】平成10年6月26日(1998.6.26)

【年号公表】公開特許公報10-1712

【出版番号】特開平9-277160

【国際特許分類第7版】

G03G 9/08

9/087

【F1】

G03G 9/08

325

334

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月14日(2000.12.14)

【手続補正1】

【補正対象登録名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びフィックスを含有している静電荷現像用トナーにおいて、  
 該トナーは、

(a) 損失率と貯蔵率の比  $(G'/G'') = \tan \delta$  が1.0となる温度が55〜70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が  $1.5 \times 10^8$  Pa以下であり、  
 (b) 温度40℃における貯蔵率  $(G'_{40})$  と温度50℃における貯蔵率  $(G'_{50})$  の比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が1.8〜4.0であり、  
 (c) 貯蔵率  $(G'_{50})$  と温度60℃における貯蔵率  $(G'_{60})$  の比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が3〜2.0であり、  
 (d) 温度70℃における貯蔵率  $(G'_{70})$  と温度100℃における貯蔵率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が5.0〜2.50であり、  
 (e) 温度110℃における貯蔵率  $(G'_{110})$  と温度140℃における貯蔵率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2〜2.0であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 該トナーは、 $(G'/G'')$  が1.0となる温度が58〜68℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $1 \times 10^7$  Pa〜 $1.3 \times 10^8$  Paであることと該請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 該トナーは、 $(G'/G'')$  が1.0となる温度が59〜65℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $3 \times 10^7$  Pa〜 $1.0 \times 10^8$  Paであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナー。  
 【請求項4】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{40})$  と貯蔵率  $(G'_{50})$  の比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が2.0〜3.5であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。  
 【請求項5】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{50})$  と貯蔵率  $(G'_{60})$  の比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が4〜1.5であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。  
 【請求項6】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{60})$  と貯蔵率  $(G'_{50}/G'_{60})$  が5〜1.0であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。  
 【請求項7】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{70})$  と貯蔵率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が6.0〜2.40であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。  
 【請求項8】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{70})$  と貯蔵率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が7.0〜2.20であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。  
 【請求項9】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{110})$  と貯蔵率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2.5〜1.8であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

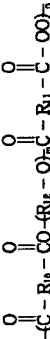
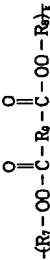
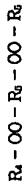
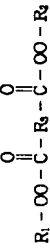
【請求項10】 該トナーは、貯蔵率  $(G'_{110})$  と貯蔵率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が3〜1.5であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

1乃至8のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項11】 該結着樹脂は、芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項12】 該ブロック共重合体は、全結着樹脂に対して10重量%以上、該結着樹脂に含有されていることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項13】 該ブロック共重合体は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーをバ

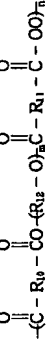
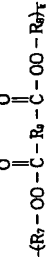
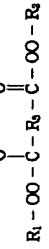


(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6,$

$R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2〜30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6〜20のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なるいてもよい、 $k, n$ は2〜50の整数を表わし、 $m$ は1〜20の整数を表わす。)で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上

上でラジカル重合して合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項15】 該結着樹脂は、(i)芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で20:1〜1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)【外2】



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6,$

$R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2〜30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6〜20のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なるいてもよい、 $k, n$ は2〜50の整数を表わし、 $m$ は1〜20の整数を表わす。)で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50〜

ーオキシド基を分子内に2個以上有し、各々のパーオキシド基の開裂反応が超る10時間半減温度の差が5℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上でラジカル重合に合成されたものであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項14】 結着樹脂は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを下記化学式(1)、(2)、(3)又は(4)【外1】



記載の静電荷現像用トナー。

【請求項15】 該結着樹脂は、(i)芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で20:1〜1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)【外2】

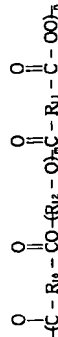
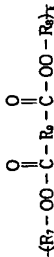
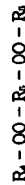
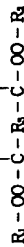


120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；

(ii) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20〜1:1で混合したモノマー混合物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程

を懸て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至1.3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項1.6】 該結着樹脂は、(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマー単位



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつていてもよい、 $k, n$  は2～5.0の整数を被わし、 $m$  は1～2.0の整数を被わす。) で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応する工程；

【請求項1.7】 該結着樹脂は、2, 500～50, 000の数平均分子量 (Mn) 及び10, 000～1, 500, 000の重量平均分子量 (Mw) を有していることを特徴とする請求項1乃至1.6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項1.8】 該トナーは、該トナーのTHF可溶成分による分子分布において、分子重12, 000～40, 000の領域及び分子重50, 000～1, 200, 000の領域にそれぞれピークを有していることを特徴とする請求項1乃至1.7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項1.9】 該トナーは、該トナーのTHF可溶成分による分子分布において、分子重45, 000以下の低分子量領域の面積 (L) と分子重45, 000を超える高分子量領域の面積 (H) との比が下記関係 (L) : (H) = 1 : 9～5 : 0.5を満足することを特徴とする請求項1乃至1.8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項2.2】 該トナーは、比 ( $G'/G'$ ) が1, 0となる温度が59～65℃の温度領域に存在し、その

ときの弾性率が  $3 \times 10^7$  Pa～ $1.0 \times 10^8$  Paであることを特徴とする請求項2.0に記載の画像形成方法。

【請求項2.3】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{40}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{50}$ ) との比 ( $G'_{40}/G'_{50}$ ) が2.0～3.5であることを特徴とする請求項2.0乃至2.2のいずれかに記載の画像形成方法。

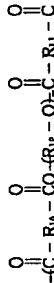
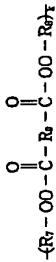
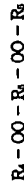
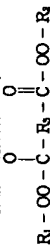
【請求項2.4】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{50}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{60}$ ) との比 ( $G'_{50}/G'_{60}$ ) が4～1.5であることを特徴とする請求項2.0乃至2.3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.5】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{50}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{60}$ ) との比 ( $G'_{50}/G'_{60}$ ) が5～1.0であることを特徴とする請求項2.0乃至2.3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.6】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{70}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{100}$ ) との比 ( $G'_{70}/G'_{100}$ ) が6.0～2.4であることを特徴とする請求項2.0乃至2.5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.7】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{70}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{100}$ ) との比 ( $G'_{70}/G'_{100}$ ) が7.0～2.2であることを特徴とする請求項2.0乃至2.5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.8】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{110}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{140}$ ) との比 ( $G'_{110}/G'_{140}$ ) が2.5～1.8であることを特徴とする請求項2.0乃至2.7のいずれかに記載の画像形成方法。



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつていてもよい、 $k, n$  は2～5.0の整数を被わし、 $m$  は1～2.0の整数を被わす。) で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上被えラジカル重合して合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項2.0乃至2.2のいずれか

【請求項2.9】 該トナーは、該貯蔵弾性率 ( $G'_{110}$ ) と該貯蔵弾性率 ( $G'_{140}$ ) との比 ( $G'_{110}/G'_{140}$ ) が3～1.5であることを特徴とする請求項2.0乃至2.7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項3.0】 該結着樹脂は、芳香族ビニルモノマー単位及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有していることを特徴とする請求項2.0乃至2.9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項3.1】 該ブロック共重合体は、全結着樹脂に対して10重量%以上、該結着樹脂に含有されていることを特徴とする請求項2.0乃至3.0のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項3.2】 該ブロック共重合体は、芳香族ビニルモノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーをバネキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のバネキサイド基の解裂反応が起る1.0時間半減温度の差が5℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上被えラジカル重合に合成されたものであることを特徴とする請求項2.0乃至3.1のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項3.3】 結着樹脂は、芳香族ビニルモノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーを下記化学式 (1), (2), (3) 又は (4) 外4

(1)

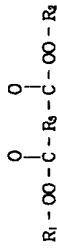
(2)

(3)

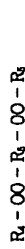
(4)

に記載の画像形成方法。

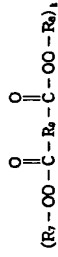
【請求項3.4】 該結着樹脂は、(i) 芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で2.0 : 1～1.1 : 1で重合したモノマー混合物と、下記化学式 (1), (2), (3), 又は (4) 外5



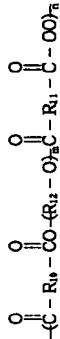
(1)



(2)

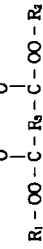


(3)

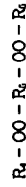


(4)

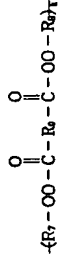
〔式中、 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot R_5 \cdot R_6 \cdot R_7 \cdot R_8 \cdot R_9 \cdot R_{10} \cdot R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアール基を示し、これらは同じであっても相互に異なっているもよい、 $k, n$ は2～5.0の整数を要し、 $m$ は1～2.0の整数を要す。〕で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；  
 (i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20～1:1で混合したモノマー組成物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項2.0乃至3.2のいずれかに記載の画像形成方法。



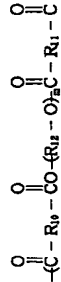
(1)



(2)



(3)



(4)

〔式中、 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot R_5 \cdot R_6 \cdot R_7 \cdot R_8 \cdot R_9 \cdot R_{10} \cdot R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアール基を示し、これらは同じであっても相互に異なっているもよい、 $k, n$ は2～5.0の整数を要し、 $m$ は1～2.0の整数を要す。〕で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応する工程；  
 (i) 芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で2.0:1～1:1で混合したモノマー組成物を再度添加して温度55℃以上で重合反応する工程；からなる少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項2.0乃至3.2のいずれかに記載の画像形成方法。  
 【請求項3.6】 炭素樹脂は、2.500～5.0.0

0.0の数平均分子量 (Mn) 及び10.000～1.500.000の重量平均分子量 (Mw) を有していることを特徴とする請求項2.0乃至3.5のいずれかに記載の画像形成方法。  
 【請求項3.7】 該トナーは、該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子分布において、分子量12.000～4.000の領域及び分子量50.000～1.200.000の領域にそれぞれピークを有していることを特徴とする請求項2.0乃至3.6のいずれかに記載の画像形成方法。  
 【請求項3.8】 該トナーは、該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子分布において、分子量4.5.000以下の低分子量領域の面積 (L) と分子量4.5.000を超える高分子量領域の面積 (H) との比が下記関係 (L) : (H) = 1:9～9.5～0.5を満たすことを特徴とする請求項2.0乃至3.7のいずれ

れかに記載の画像形成方法。

【請求項3.9】 該静電潜像体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項2.0乃至3.8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項4.0】 該加熱定着手段は、加圧ローラー及び加圧ローラーを有する加圧ローラー定着装置であることを特徴とする請求項2.1乃至3.9のいずれかに記載の画像形成方法。

【手続補正2】

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0027

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0027】 本発明は、炭素樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電潜像用トナーにおいて、該トナーは、(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比 ( $G''/G'$ )  
 $= \tan \delta$  が1.0となる温度が55～70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が1.5×10<sup>8</sup> Pa以下であり、(b) 温度40℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度50℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(c) 貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度60℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(d) 温度70℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度100℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(e) 温度110℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度140℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が2～2.0であることを特徴とする静電潜像用トナーに関する。

【手続補正3】

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0028

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0028】 さらに本発明は、静電潜像保持体に保持さ

れている静電潜像をトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工程、該トナー画像を記録材に転写する転写工程及び該記録材に転写されたトナー画像を加熱定着手段により該記録材に加熱定着する定着工程、着色剤画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有しており、該トナーは、(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比 ( $G''/G' = \tan \delta$ ) が1.0となる温度が55～70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が1.5×10<sup>8</sup> Pa以下であり、(b) 温度40℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度50℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(c) 貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度60℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(d) 温度70℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度100℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(e) 温度110℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と温度140℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が2～2.0であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0031

【補正方法】 削除

【手続補正5】

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0059

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0059】 本発明において、 $G'/G'$  は1.8～4.0であることが良く、好ましくは2.0～3.5であることが良く、 $G'/G'$  が1.5未満となる場合には安定した定着性を示すトナーが得られず、 $G'/G'$  が5.0を超える場合にはトナーの保持性が損われる場合があり好ましくない。